

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-175262

(43)Date of publication of application : 30.06.1998

(51)Int.Cl.

B32B 5/30  
// C01B 31/04

(21)Application number : 09-325114

(71)Applicant : SOC NATL ELF AQUITAINE (SNEA)

(22)Date of filing : 21.10.1997

(72)Inventor : BOU PIERRE  
GUILLEMINOT JEAN JACQUES  
PONS MICHEL

(30)Priority

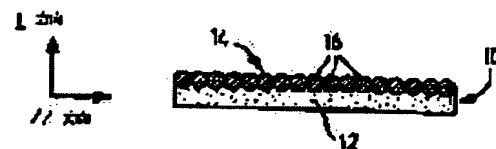
Priority number : 96 9612762 Priority date : 21.10.1996 Priority country : FR

## (54) ACTIVE COMPOSITE WITH LAMINATED STRUCTURE CONTAINING GRANULAR ACTIVE SUBSTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide properties such as outstanding permeability and coefficient of thermal conductivity to a gas flow and make production feasible by dispersing an active substance in a granular shape between sheets.

SOLUTION: A retainer 12 formed of expandable graphite in a powder shape is provided on a sheet 10, and this graphite is compressed, for example, by a press in a mold or by prerolling facilities. This compression can be carried out through plural steps in such a manner that the density of graphite in the sheet to be molded is gradually increased stepwise. The final density of the graphite in the sheet 10 is preferably 0.02-1.5g/cm<sup>3</sup>. After the retainer 12 is formed, an active substance 14 in a granular shape is placed on at least, one of the faces of the retainer 12. Following this procedure, the granule 16 is integrally combined with the retainer 12 by merely compressing the active substance 14 or compressing and bonding it after previously providing an adhesive layer on the retainer 12. Thus it is possible to maintain porosity and retain high anisotropy relative to heat transfer on account of the graphite sheet with high coefficient of thermal conductivity.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-175262

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月30日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	F I
B 3 2 B 5/30		B 3 2 B 5/30
// C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04 1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数22 O L 外国語出願 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願平9-325114	(71) 出願人	594046226 エルフ・アキテーヌ フランス国、92400・クールブヴオー、 ラ・デフアンヌ・6、プラス・ドウ・ラ・ クポール・2、ツール・エルフ
(22) 出願日	平成9年(1997)10月21日	(72) 発明者	ビエール・ブー フランス国、95230・ソワジー・スユー ル・モンモランシー、リュ・マラン・16
(31) 優先権主張番号	9 6 1 2 7 6 2	(72) 発明者	ジャン・ジャック・ギルミノ フランス国、91140・ビュール・スユー ル・イベツト、リュ・ドウ・ラ・プレリ ー・18
(32) 優先日	1996年10月21日	(74) 代理人	弁理士 川口 義雄 (外2名)
(33) 優先権主張国	フランス (F R)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顆粒の形の活性物質を含む積層構造を有する活性複合物

(57) 【要約】

【課題】 気体に対する優れた透過性を有し、優れた熱伝導率特性を有し且つ生産が容易である活性複合物を提供すること。

【解決手段】 互いに重ね合わせた一連のシートで形成した、0.02から1.5までの相対密度を有する再圧縮膨張黒鉛を含む圧縮保持体と、気体に対して活性である少なくとも1つの活性物質とから成る活性複合物。本発明では、上記シートの上に上記活性物質が顆粒の形で分散せられる。

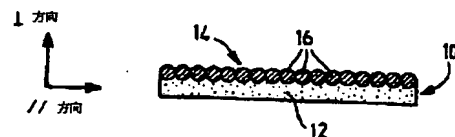


FIG. 1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 互いに重ね合わせた一連のシートで形成した、0.02から1.5までの相対密度を有する再圧縮膨張黒鉛を含む圧縮保持体と、気体に対して活性である少なくとも1つの活性物質とから成る活性複合物であって、前記シートの間の前記活性物質が顆粒の形で分散していることを特徴とする前記活性複合物。

【請求項2】 前記顆粒が、隣接する前記シートと一体化していることを特徴とする請求項1に記載の活性複合物。

【請求項3】 前記顆粒が、接着剤による結合によって前記シートと一体化していることを特徴とする請求項2に記載の活性複合物。

【請求項4】 前記シートの対において前記顆粒を有する2つのシート面が互いに接触するように前記シートが対の形に組み合わせられた複数の類似の前記シートのスタックを含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の活性複合物。

【請求項5】 0.1mmから10mmまでの厚さを有する前記シートを含むことを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の活性複合物。

【請求項6】 再圧縮膨張黒鉛5重量%から95重量%と前記活性物質95重量%から5重量%を含むことを特徴とする請求項1から5のいずれか一項に記載の活性複合物。

【請求項7】  $C_1/C_2$  比率が2から200である熱伝導率異方性を有することを特徴とする請求項1から6のいずれか一項に記載の活性複合物。

【請求項8】 開放多孔率が前記複合物の総多孔率の32%から99%までであることを特徴とする請求項1から7のいずれか一項に記載の活性複合物。

【請求項9】 同一の密度を有する前記シートから形成されていることを特徴とする請求項1から8のいずれか一項に記載の活性複合物。

【請求項10】 異なった密度を有する前記シートから形成されていることを特徴とする請求項1から8のいずれか一項に記載の活性複合物。

【請求項11】 各々のシート上に分散した種々の活性物質を含むことを特徴とする請求項1から10のいずれか一項に記載の活性複合物。

【請求項12】 前記活性物質が各々に異なった割合で前記シートに分散していることを特徴とする請求項1から11のいずれか一項に記載の活性複合物。

【請求項13】 少なくとも1つの高度に多孔性の材料の層が前記シートの上に配置されていることを特徴とする請求項1から12のいずれか一項に記載の活性複合物。

【請求項14】 前記高度に多孔性の材料が、気体又は液体に対して耐久性があり且つ物理化学的プロセスの実行中に達する温度に対して耐久性がある、炭素質材料、

ガラス、又は、その他の材料の、織り布、マット、又は、紙から選択されることを特徴とする請求項13に記載の活性複合物。

【請求項15】 前記シートを横断する様々な断面を有する拡散穴が、前記活性複合物を貫通することを特徴とする請求項1から14のいずれか一項に記載の活性複合物。

【請求項16】 拡散チャネルの網目が前記シートを貫通することを特徴とする請求項1から15のいずれか一項に記載の活性複合物。

【請求項17】 前記シートが、そのシートの厚みを貫通するか又は非貫通であり得且つ様々な長さで様々な形状（例えば、円弧）であるスロット及び／又はノッチ及び／又は溝を有することを特徴とする請求項1から16のいずれか一項に記載の活性複合物。

【請求項18】 請求項1から16のいずれか一項に記載の活性複合物を反応媒質として使用することを特徴とする、気体と、反応性固体、吸収剤固体、触媒として作用する固体、又は、気体の凝集／蒸発部位とに關与する物理化学的プロセスを実行するための方法。

【請求項19】 塩である反応性固体を使用することを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項20】 吸収剤固体を使用することを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項21】 金属である反応性固体を使用することを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項22】 触媒として作用する固体を使用することを特徴とする請求項18に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、シート形の圧縮保持体（又は支持体）と、顆粒の形態でこのシート間に分散した、気体に対して活性である物質とから成る、積層構造を有する活性複合物に係わる。

【0002】本発明は、更に、このタイプの活性複合物を反応媒質として使用する「気体-固体」又は「気体-液体」物理化学的プロセスを実行する方法に係わる。

## 【0003】

【従来の技術】例えば、固体と気体との間の反応の吸熱又は発熱に基づく化学ヒートポンプの分野、及び、固体上の気体の吸収の分野といった、特定の分野では、粉碎材料（例えば、膨張黒鉛）と固体反応体（例えば、塩）又は吸収剤（例えば、ゼオライト）との混合物を使用する。膨張黒鉛とこの固体（化学反応部位又は物理的吸収部位）は、固体と気体の間の化学反応又は物理的吸収において数多くの利点を有する。シート又は積層粒子の形の膨張黒鉛は、非常に大きい比表面積を有し、密封した媒質（confined medium）中でさえ気体の拡散を可能にする。

【0004】固定体積に圧縮成形した、所与の質量割合

の、活性固体と熱手段で膨張させた天然黒鉛との混合物から生じることが観察される、可逆的「固体-気体」反応速度の著しい向上は、こうして調製した固定床が反応性気体に対して有する高度の透過性と、壁に対する高い熱交換効率を伴う熱伝導率との結果である。従来は、こうした反応体の調製によって、調製条件（比率と圧縮成形）に応じて  $0.5 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  から  $2 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  までの範囲内の値の異方性熱伝導率と、 $50 \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-1}$  から  $150 \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-1}$  までの範囲内の壁との熱交換係数とを有する、実質的に均一な異方性床が得られる。

【0005】上記利点にも係わらず、顆粒状態のこうした混合物を使用する場合には、真に均一な混合物を得ることが困難であり、混合物の取り扱いが面倒であり、且つ、その占める体積が大きいので、こうした混合物の使用には欠点がある。これに加えて、上記反応体は吸湿性であることが多く、混合操作が長時間を要する場合に湿気を吸収する傾向があり、混合操作後の脱水段階に時間を要し、実際的に高コストであり、更には、脱水後でさえ、最終製品の品質に悪影響を及ぼす可能性もある。

【0006】特許文献WO91/15292はブロックの形の活性複合物を開示しており、この複合物は、再圧縮した後で活性物質（例えば、塩）で含浸した膨張黒鉛を含む。このタイプの活性複合物は、膨張黒鉛を含む上記粉末混合物に比較した場合に大きな利点を有するが、上記ブロックを液体で含浸する場合にはそのブロックを乾燥させるために長時間を要するので、生産が困難である可能性もある。

【0007】膨張黒鉛を製造するための方法は公知であり、特に米国特許第3,404,061号に開示されている。こうした方法は、黒鉛剥離法と呼ばれ、黒鉛複合物を加熱して急速に膨張させ、多孔性の膨張黒鉛を生じさせる。

【0008】特許文献FR-A-2,732,242は、その各々の黒鉛シート内に活性物質が分散した、互いに重ね合わせた一連の圧縮黒鉛シートによって形成された活性複合物を開示している。典型的には、このタイプの複合物の製造時には、上記黒鉛シートを活性物質溶液中に浸漬し、その後で乾燥させる。

【0009】特許文献FR-A-2,715,081は、顆粒の形の熱化学系用反応体を開示する。個々の顆粒が、活性物質で含浸した再圧縮膨張天然黒鉛によって形成した保持体を含む。活性物質による含浸を、活性物質溶液中に顆粒を浸漬した後でその顆粒を乾燥させることによって行う。

【0010】上記2つのタイプの反応体を製造する方法は、含浸段階と、その後の乾燥段階とを含むので、長時間を要し、高コストである可能性がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の主題は、気体流に対する優れた透過性を示し、優れた熱伝導

率特性を有し、且つ、生産が容易である、積層構造を有する活性複合物である。

【0012】

【課題を解決するための手段】こうした活性複合物を実現するために、本発明は、互いに重ね合わせた一連のシートで形成した、0.02から1.5までの相対密度を有する再圧縮膨張黒鉛を含む圧縮保持体と、気体に対して活性である少なくとも1つの活性物質とから成る活性複合物を提供し、この活性複合物は、上記シートの上に上記活性物質が顆粒の形で分散していることを特徴とする

好ましい実施形態の1つでは、積層構造を有する活性複合物が、再圧縮膨張黒鉛5重量%から95重量%と、活性物質95重量%から5重量%とを含む。

【0013】本発明は、更に、「固体-気体」又は「固体-液体」物理化学的プロセスを実行するための方法を提供し、この方法は、気体に対して活性である活性物質と圧縮保持体とから成る活性複合物を反応媒質として使用し、上記圧縮保持体が、互いに重ね合わせた一連のシートで形成した0.02から1.5までの相対密度を有する再圧縮膨張黒鉛を含み、上記活性物質が顆粒の形で上記シートの上に分散していることを特徴とする。

【0014】このタイプの活性複合物を、「固体-気体」タイプの反応、気体と固体の間の吸収、固体によって触媒される気体と液体の間の反応、気体の凝縮/蒸発、又は、固体によって触媒される気体変換反応のいずれかを行うために使用することが意図されている。従って、本発明は、反応媒質として本発明による活性複合物のブロックを使用する、「固体-気体」タイプの反応、「気体-固体」吸収反応、又は、気体の触媒変換反応のいずれかを行うための方法を提供する。

【0015】本発明による活性複合物は、その複合物内に実質的に均一に位置した活性部位の各々に対して気体が適切に拡散することを可能にする高度の多孔性を維持すると同時に、高熱伝導率の黒鉛シートを整列圧縮することによって得られる熱伝達に関する非常に高度の異方性を保持しなければならない。

【0016】相対密度が0.02から1.5までである黒鉛を含む本発明による活性複合物は、高度の熱伝導率異方性を有し、即ち、その活性複合物内の第1の方向D<sub>1</sub>に沿った熱伝導率C<sub>1</sub>が、当該複合物内の第1の方向に対して垂直な別の方向D<sub>2</sub>に沿って得られる熱伝導率C<sub>2</sub>よりも著しく大きい。本発明による活性複合物は、2から200までの、好ましくは10から100までの異方性係数(C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>比率)を有する。

【0017】更に、本発明による活性複合物は、気体が活性部位に到達することを可能にする高度の多孔性を持たなければならない。

【0018】本発明の1つの側面では、上記活性複合物が、各々のシート対において顆粒を有する2つのシート

面が互いに接触するように、シートが対の形に組み合わせられた複数の類似シートのスタックを含む。従って、活性物質顆粒に気体が容易に接触することを可能にする通路が、シート対の2枚のシートの間に形成される。

【0019】本発明の別の実施形態では、液体及び気体が活性部位が到達することを更に容易にするために、

— 少なくとも1つの高多孔性材料層が、2つの隣接した活性物質層の間に配置され、  
— 及び／又は、シート平面を横断する、様々な断面を有する拡散穴が、圧縮保持体を貫通し、  
— 及び／又は、エッチングもしくは特に成形によって形成可能な拡散チャネルの網目（ネットワーク）が、圧縮保持体シート面を貫通する。

【0020】上記高多孔性材料が、炭素質材料、ガラス、又は、気体又は液体に対して耐久性があり且つ上記物理化学的プロセスの実行中に達する温度に対して耐久性があるその他の材料の、織り布、マット、又は、紙であることが有利である。

【0021】本発明の更に別の実施形態では、シート平面内の熱伝導率を変化させて熱流を調節するために、上記シートが、そのシートの厚さを貫通するか又は非貫通であることが可能であり且つ様々な長さで様々な形状（例えば、円弧）であるスロット及び／又はノッチ及び／又は溝を有する。

【0022】添付図面を参照して示す下記の説明を理解することによって、本発明の他の特徴と利点が更に明らかになるだろう。

【0023】本発明による活性複合物を、重ね合わせた複数の類似シート（図1にその一例を示す）によって形成することを意図している。

【0024】シート10は、粉末の形の膨張黒鉛で形成した保持体12を含み、この黒鉛は、例えば、型内でのプレスによって又は予圧延設備によって圧縮されている。この圧縮を、形成するシートの黒鉛密度を各段階毎に次第に増大させる形で、複数の段階で行うことが可能である。シートの黒鉛の最終密度が $0.02\text{ g/cm}^3$ から $1.5\text{ g/cm}^3$ までであることが好ましい。

【0025】保持体12の形成が完了した後に、顆粒16の形の活性物質14を保持体12の少なくとも片面の表面上に置く。その後で、単に圧縮によって、又は、接着剤層を予め保持体上に設けた後で圧縮する形で接着することによって、顆粒16を保持体12と一体化させる。図2に示すように、活性物質顆粒16を保持体12の両面上に付着させることも可能である。

【0026】複数の類似シート10を個々に調製することによって、又は、連続したウェブを形成した後で類似のシート断片の形に切断することによって、複数の類似シート10を形成し終わった後に、活性複合物を構成するようにシート10を互いに重ね合わせることが可能である。

【0027】図3は、複数のシート10で形成した活性複合物を示し、これらのシート10各々の片面だけが活性物質を有する。隣り合う2枚のシートの活性物質を有する面が互いに重なり合うように、シート10を積み重ねる。従って、活性物質と気体との間の反応を生じさせる場合には、気体が、活性物質の顆粒16の間を通過して矢印18の方向に流れることが可能である。矢印22の方向に気体が通過することを可能にするための、シートに対して垂直な流路20を、活性複合物内に形成することも有利だろう。

【0028】連続する2枚のシートの顆粒を有する2つのシート面が互いに接触するように活性複合物のシートを対の形で配置するので、複合物の多孔性は顆粒の多孔性に相当する。これによって、複合物を通過して気体が流れるための好ましい経路が得られる。

【0029】活性複合物は熱伝達管24を備え、この熱伝達管は保持体12に密着しており、圧縮保持体の黒鉛を介して複合物と熱交換することが可能な熱交換流体を受けることが意図されている。これに加えて、有利には、電気抵抗素子を複合物内に配置することも可能である。或いは、熱伝達管24が、図4に示すように複数のシート10を横断することも可能である。

【0030】或いは、横断方向に配置した熱伝達管を備える代わりに、プレートの形の熱交換器をシートに平行に活性複合物の内側に配置することも可能である。、顆粒なしの隣り合うシートの2つの面の間に、各々の熱交換器を配置することが好ましい。

【0031】活性複合物と熱交換器との間の適切な接触を、

— 活性複合物の生産中に熱交換器を圧縮成形することによって、

— シートのスタックを形成する時に熱交換器が保持体に接触するように熱交換器を配置することと、その後で、シートと熱交換器の両方から成るスタックを圧縮することによって、及び、

— 熱交換器が管胴式（shell-and-tube）熱交換器である場合には、スタックを形成した後に、管をスタックの中にプレスはめすることによって、又は、管をはめ込んだ後で管の直径を増大させることを可能にするいずれかの公知の手段（ラッパ形に広げること、圧力をかけて変形させること等）によって得ることが可能である。

【0032】この適切な熱接触を、第3の物質（例えば、熱伝導性接着剤、又は、熱伝導性ペースト）を使用することを含むいずれかの方法によって、改善することも可能である。

【0033】上記材料が、水ジェット又は他のいずれかの手段を使用して非常に容易に加工することが可能であるシートの形であるので、活性複合物と複雑な形状の熱交換器又は気体交換器のアレイとを生産するために、この利点を使用することが可能である。

【0034】保持体10の表面上の顆粒16の配置を、非常に容易にコントロールすることが可能である。特に、保持体上に顆粒床をプレスする段階中に顆粒が保持体と接触することを防止するために、いずれかの公知の手段（紙マスク、自己接着剤等）を使用して保持体の特定の領域をマスキングすることが可能である。この場合には、必要なのは、保持体10の表面上にマーキングした格子パターンを、顆粒16なしに、マスクの形状に一致する形で出現させるように、マスクを取り外すことだけである。

【0035】こうした活性複合物の重ね合わせ可能シート構造によって、高さに応じて変化するスタックの組成又は特性を想定することが可能になる。特に、

- 例えば活性炭素をベースとするシートと互い違いになる形で、ゼオライト顆粒を有する、
- シート毎に異なっていることが可能なプレート1枚当たりの顆粒の量を有する、
- シート毎に異なっていることが可能な熱伝導率を有する、
- シート毎に異なっていることが可能な透過率を有する、及び、
- 例えば熱伝達管の本数を変化させることによって、シート毎に異なっていることが可能な熱流束を有するプレートのスタックを生産することを想定することが可能だろう。

【0036】

【実施例】本発明による活性複合物の技術的な性能特性を検査するために、3つの材料を調製し、同一の反応器チャンバ内で検査する。これらの3つの複合物の各々の活性物質はゼオライトであり、これは、水蒸気との吸収

10

\* 【0037】材料M1は、反応器内に装入した粒径2mmのゼオライト顆粒の床である。

【0038】特許WO91/15292に従って調製した材料M2は、ゼオライト70/黒鉛30の質量比率でゼオライト（ $5\mu\text{m} < \text{粒径} < 100\mu\text{m}$ ）と膨張黒鉛粉末を含む混合物である。

【0039】その次に、この均一混合物を圧縮して、直径150mm、高さ100mmの円筒を得、この円筒の黒鉛密度dGは $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ だった。

【0040】本発明による材料M3はシートのスタックであり、各々のシートを次の一連の操作によって生産する。

【0041】— 粒径2mmのゼオライト顆粒の単層を形成し、

— 初期密度 $dG_{\text{init}} = 0.05\text{g}/\text{cm}^3$ の膨張黒鉛を圧縮することによって、保持体を製造し、

— 保持体に接着剤を噴霧塗布し、

— シート厚さが $dG = 0.2\text{g}/\text{cm}^3$ （M2と同じ）に相当する厚さになるまで、保持体をゼオライト顆粒床上にプレスし、それによって、ゼオライト含量が70%であり且つ $dG = 0.2\text{g}/\text{cm}^3$ である単層シートを得、

— 最後に、水ジェットを使用して直径150mmの円板を切断し、反応器内に高さ100mmに積み重ねる。

【0042】上記3つの材料の特性を、活性複合物プレート平面に対して軸方向に、即ち、垂直方向に（接尾辞⊥）、及び、活性複合物プレート平面に対して半径方向に、即ち、平行方向に（接尾辞//）測定し、次の結果が得られる。

【0043】

【表1】

	$\lambda_{//}$ ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	$\lambda_{\perp}$ ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	$K_{//}$ ( $\text{m}^2$ )	$K_{\perp}$ ( $\text{m}^2$ )
材料M1	0.1	0.1	$10^{-9}$	$10^{-9}$
材料M2	7	2から3	$4 \times 10^{-13}$ から $8 \times 10^{-13}$	$1 \times 10^{-14}$ から $7 \times 10^{-14}$
材料M3	15	0.1	$10^{-9}$	$10^{-15}$

【0044】材料M1は、その低い熱伝導率によって制限された吸収容量を有し、加熱が吸収反応を阻止する。

【0045】容量の観点から見た材料M2の性能特性は、M1の熱伝導率に比較してその熱伝導率が70倍に増大しているので、向上してはいるが、その低い透過性のために容量の増大には制限がある。

【0046】本発明による材料M3は、M1の熱伝導率に比較して150倍の熱伝導率の増大をもたらすと同時に、同一の無制限の透過性を維持する。これから導き出せる直接的な結論は、20倍以上の容量の増大である。

50

更に、 $\lambda_{//} / \lambda_{\perp}$ 比率（M1の場合には1、M2の場合には2.3から3.5、M3の場合には150）によって表される熱伝導率異方性を、ヒートフロント（heat front）システムで言及されるようなより高効率の反応器の設計に有利に使用することが可能である。

【0047】本発明による積層構造を有する活性複合物を、例えば次の表Iで提案しているような様々な活性物質から調製することが可能である。術語「活性物質」は、例えば、反応性固体、吸収剤固体、又は、触媒として作用する固体を意味すると理解されたい。

【0048】

\* \* 【表2】

表1

活性物質／気体相互作用の種類	活性物質	気体
(可逆的) 固体－気体反応	ハロゲン化物 疑似ハロゲン化物 炭酸塩 硫酸塩 硝酸塩	水 NH <sub>3</sub> 及び誘導体 (アミン)
	酸化物	CO <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
	金属 金属合金	O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 炭化水素
	金属水素化物	H <sub>2</sub>
(可逆的) 固体－気体吸収	ゼオライト 活性炭素 シリカゲル 無水リン酸	水 メタノール及び誘導体 アンモニア
不均一触媒作用	Ni + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>
気体分離	ゼオライト 活性炭素 シリカゲル 無水リン酸 (phosphoric oxide)	例： 空気 炭化水素 揮発性有機複合物

【0049】活性複合物のブロックを互いに重ね合わせたシートから形成するので、意図する用途に応じて様々なタイプのブロックを調製することが可能である。最も単純な例では、各シートが同一の密度を有し且つ同一の割合で同一の活性物質を含むシートから活性複合物のブロックを形成する。こうして生産したブロックは均一な構造を有する。

【0050】更に、活性複合物のブロックを生産するために、例えばブロックの厚さ全体に亘ってその密度が次第に増加又は減少するブロックを形成するように、個々に異なった密度を有するシートを使用することも可能である。このタイプのブロックを、各シートが同一の割合で又はシート密度に応じて異なった割合で同一の活性物質を含む、個々に異なった密度のシートから生産することが可能である。

【0051】これに加えて、様々な活性物質をシート上に配置することによって、好ましくはシート1枚毎に各々1つの活性物質を配置することによって、特定の領域内に且つ予め決めた割合で様々な活性物質を有する活性複合物を構成することが可能である。このタイプの複合物は、個々に異なった密度を有するシートから有利に生産することが可能である。

【0052】従って、本発明によって、シートの密度、活性物質の種類、及び、ブロック内での活性物質の割合

を容易に選択することが可能な、様々なタイプの活性複合物を生産することが可能である。

【0053】従って、本発明による活性複合物は、より高度の機械的一体性を有し（反応体によって占められる体積の変動が小さい）、且つ、方法を制限しない壁における熱交換係数を得ることを可能にするので、優れた性能特性を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による積層構造を有する活性複合物の縦断面図である。

【図2】本発明による積層構造を有する別の活性複合物の縦断面図である。

【図3】本発明による積層構造を有する別の活性複合物の縦断面図である。

【図4】本発明による積層構造を有する別の活性複合物の縦断面図である。

【符号の説明】

- 10 シート
- 12 保持体
- 14 活性物質
- 16 活性物質顆粒
- 20 流路
- 24 熱伝達管



【図1】

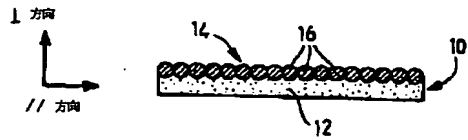


FIG.1

【図2】

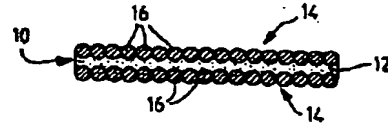


FIG.2

【図3】

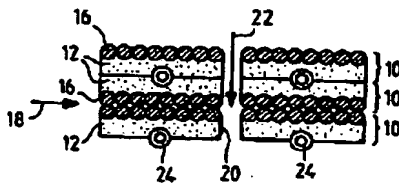


FIG.3

【図4】

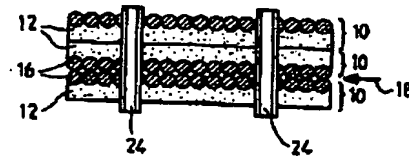


FIG.4

フロントページの続き

(72) 発明者 ミシエル・ボン  
フランス国、75014・パリ、リュ・ドウ・  
ラミラル・ムシエ・16-18

## 【外国語明細書】

## 1. Title of Invention

ACTIVE COMPOSITE HAVING A LAMINATE STRUCTURE  
COMPRISING AN ACTIVE AGENT IN THE FORM OF GRANULES

## 2. Claims

1. Active composite, consisting of a compressed support and of at least one agent that is active with respect to a gas, the compressed support comprising recompressed expanded graphite having a relative density of between 0.02 and 1.5, being formed by a series of sheets superposed on top of one another, characterized in that the active agent is dispersed between the sheets in the form of granules.
2. Active composite according to Claim 1, characterized in that the granules are rendered integral with an adjacent sheet.
3. Active composite according to Claim 2, characterized in that the granules are rendered integral with the sheet by adhesive bonding.
4. Active composite according to Claim 1 or 2, characterized in that it comprises a stack of similar sheets, combined in pairs so that in each pair the two faces provided with granules are in contact with each other.
5. Active composite according to one of Claims 1 to 3, characterized in that it comprises sheets having a thickness of between 0.1 mm and 10 mm.
6. Active composite according to one of Claims 1 to 5, characterized in that it comprises from 5 to 95% by weight of recompressed expanded graphite and from 95 to 5% by weight of active agent.

7. Active composite according to one of Claims 1 to 6, characterized in that it has a thermal conductivity anisotropy whose coefficient  $C_1/C_2$  is between 2 and 200.
8. Active composite according to one of Claims 1 to 7, characterized in that its open porosity is between 32 and 99% of the total porosity of the composite.
9. Active composite according to one of Claims 1 to 8, characterized in that it is formed from sheets having the same density.
10. Active composite according to one of Claims 1 to 8, characterized in that it is formed by sheets having different densities.
11. Active composite according to one of Claims 1 to 10, characterized in that it includes various active agents, each dispersed on a respective sheet.
12. Active composite according to one of Claims 1 to 11, characterized in that the active agent is dispersed in the sheets in different proportions.
13. Active composite according to one of Claims 1 to 12, characterized in that at least one layer of highly porous material is placed between the sheets.
14. Active composite according to Claim 13, characterized in that the said highly porous material is chosen from a woven fabric, a mat or a paper of carbonaceous material, glass or any other material resistant to the gas or liquid and resistant to the temperatures reached during implementation of the said physico-chemical processes.
15. Active composite according to one of Claims 1 to 14, characterized in that passing through the said composite are diffusion holes, of various cross-sections, which cross the plane of the sheets.
16. Active composite according to one of Claims 1 to 15, characterized in that passing through the sheets is a network of diffusion channels.

17. Active composite according to one of Claims 1 to 16, characterized in that the sheets have slots and/or notches and/or grooves, which may or may not pass through the thickness of the said sheets and are of various lengths and various shapes, such as circular arcs.

18. Method of implementing physico-chemical processes involving a gas and either a reactive solid, or an adsorbent solid, or a solid acting as a catalyst, or the site of condensation/evaporation of a gas, this method being characterized in that it uses as reaction medium an active composite according to one of Claims 1 to 16.

19. Method according to Claim 18, characterized in that it uses a reactive solid which is a salt.

20. Method according to Claim 18, characterized in that it uses an adsorbent solid.

21. Method according to Claim 18, characterized in that it uses a reactive solid which is a metal.

22. Method according to Claim 18, characterized in that it uses a solid acting as a catalyst.

### 3. Detailed Description of Invention

The present invention relates to an active composite having a laminate structure, consisting of a compressed support in the form of sheets and of an agent that is active with respect to a gas, the active agent being dispersed between the sheets in the form of granules.

The present invention also relates to a method of implementing gas-solid or gas-liquid physico-chemical processes using an active composite of this type as a reaction medium.

In certain fields such as, for example, that of chemical heat pumps based on the endothermicity or exothermicity of the reaction between a solid and a gas, or of the adsorption of a gas on a solid, a mixture of a divided material, such as expanded graphite, and of a solid reactant, for example a salt, or an adsorbent, such as a zeolite, is used. The mixture of expanded graphite and this solid, the site of a chemical reaction or of a physical adsorption, has many advantages during a chemical reaction or a physical adsorption between the solid and a gas. Expanded graphite, being in the form of sheets or of laminate particles, has a very large specific surface area and allows diffusion of the gas even in a confined medium.

The substantial improvement in the reversible solid-gas reaction kinetics which is observed, as resulting from the mixture of the active solid and natural graphite expanded by thermal means, in given mass proportions, and compacted in a fixed volume, results from an excellent permeability of the fixed bed prepared in this way to the reactive gas and from a thermal conductivity accompanied by a good coefficient of heat exchange with the walls. Conventionally, the preparation of such a reactant leads to an essentially homogeneous anisotropic bed whose anisotropic conductivity has values ranging from 0.5 to 2  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  depending on the conditions of preparation (proportion and compacting) and whose

整理番号=P 3 9 9 8 5

ページ (5/16)

coefficient of exchange with the walls lies between 50 and  $150 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ .

Despite these advantages, the use of such mixtures in the granular state has drawbacks because of the difficulty involved in obtaining genuinely homogeneous mixtures, because of the difficulty involved in handling them and because of the large volume they occupy. In addition, the reactant, which is often hygroscopic, tends to absorb moisture if the mixing operation is a long one; a subsequent dehydration step is lengthy, and indeed expensive, and may affect the quality of the end-product, even after dehydration.

Document WO91/15292 describes an active composite in the form of a block, which comprises recompressed expanded graphite, which is subsequently impregnated with an active agent, for example a salt. This type of active composite has major advantages compared with the powder mixtures containing expanded graphite which are described above, but it may nevertheless be difficult to produce since, when the block is impregnated with a liquid, it may take a long time to dry out the block.

The methods of manufacturing expanded graphite are well known, in particular from Patent US 3,404,061. These methods, called graphite exfoliation methods, include a step in which a graphitic complex is rapidly expanded by heating, producing a powder of vermicular expanded graphite.

Document FR-A-2,732,242 describes an active composite formed by a series of compressed-graphite sheets superposed on top of one another, an active agent being dispersed within the sheets. Typically, during the manufacture of this type of composite, the sheets are immersed in a solution of the active agent, then dried afterwards.

Document FR-A-2,715,081 discloses a reactant, for thermochemical systems, in the form of granules. Each granule comprises a support formed by recompressed

整理番号=P 3 9 9 8 5

ページ (6/16)

expanded natural graphite which is impregnated with an active agent. The impregnation with the active agent takes place by immersing the granules in a solution of the agent, then by drying them afterwards.

Since the method of manufacturing the two previous types of reactant includes an impregnation step followed by a drying step, it may prove to be long and expensive.

The subject of the present invention is therefore an active composite which has a laminate structure which offers excellent permeability to a gas flow and has good thermal conductivity properties, but is still easy to produce.

To do this, the invention provides an active composite consisting of a compressed support and of at least one agent that is active with respect to a gas, the compressed support, comprising recompressed expanded graphite having a relative density of between 0.02 and 1.5, being formed by a series of sheets superposed on top of one another, characterized in that the active agent is dispersed between the sheets in the form of granules.

According to a preferred embodiment, the active composite having a laminate structure comprises from 5 to 95% by weight of recompressed expanded graphite and from 95 to 5% by weight of active agent.

The invention also provides a method of implementing solid-gas or solid-liquid physico-chemical processes, this method being characterized in that it uses as reaction medium an active composite consisting of a compressed support and of an agent that is active with respect to a gas, the compressed support comprising recompressed expanded graphite having a relative density of between 0.02 and 1.5, being formed by a series of sheets superposed on top of one another, the active agent being dispersed between the sheets in the form of granules.

An active composite of this type is intended to be used for carrying out either a reaction of the solid-

整理番号=P 3 9 9 8 5

ページ (7/16)

gas type, or an adsorption between a gas and a solid, or a reaction catalysed by a solid between a gas and a liquid, or the condensation/evaporation of a gas, or finally a solid-catalysed gas transformation reaction. Thus, the present invention provides a method of carrying out either reactions of the gas-solid type, or gas-solid absorption reactions, or finally catalytic transformation reactions of a gas using as reaction medium a block of active composite according to the invention.

The active composite according to the invention must have a very high anisotropy in terms of heat transfer, which will result from the ordered compression of the highly thermally conductive graphite sheets, while still maintaining a high porosity allowing good diffusion of the gas to each active site, the active sites being located substantially uniformly within the composite.

The active composite according to the invention, the relative density of the graphite in which is between 0.02 and 1.5, has a high thermal conductivity anisotropy, that is to say that the thermal conductivity  $C_1$  along a first direction  $D_1$  in the active composite is markedly greater than that obtained along another direction  $D_2$  in the composite, perpendicular to the first. The active composite according to the invention has an anisotropy coefficient, which is the ratio  $C_1/C_2$ , of between 2 and 200 and preferably between 10 and 100.

Moreover, the active composite according to the invention must have a high porosity allowing the gases to reach the active sites.

According to one aspect of the invention, the active composite comprises a stack of similar sheets, combined in pairs so that in each pair the two faces provided with granules are in contact with each other. Thus, a passage is created between two sheets of a pair which makes the granules readily accessible to a gas.

According to alternative forms of the invention, in order further to increase the accessibility of the active sites to the liquids and gases:



整理番号=P 3 9 9 8 5

ページ (8/16)

- at least one layer of highly porous material is placed between two adjacent layers of active agent; .
- and/or passing through the compressed support are diffusion holes, of various cross-sections, which cross the plane of the sheets;
- and/or passing through the face of the sheets of the compressed support is a network of diffusion channels, it being possible for the network to be etched or moulded in particular.

The said highly porous material is advantageously a woven fabric, a mat or a paper of carbonaceous material, glass or any other material resistant to the gas or liquid and resistant to the temperatures reached during implementation of the said physico-chemical processes.

According to another alternative form of the invention, so as in particular to vary the thermal conductivity in the plane of the sheets and therefore to adjust the heat flow, the said sheets have slots and/or notches and/or grooves, which may or may not pass through the thickness of the said sheets and are of various lengths and various shapes, such as circular arcs.

Other characteristics and advantages of the present invention will become clearer on reading the following description, which is given with reference to the appended drawings in which:

The active composite according to the invention is intended to be formed by superposing several similar sheets, one of which is shown in Figure 1.

The sheet 10 comprises a support 12 produced from expanded graphite in powder form, this graphite being compressed, for example by a press in a mould or by a prerolling facility. The compression may be carried out in several steps, the density of the graphite of the sheet produced increasing at each step. Preferably, the final density of the graphite of the sheet is between 0.02 and 1.5 g/cm<sup>3</sup>.

整理番号=P 3 9 9 8 5

ページ (9/16)

Once the support 12 has been produced, the active agent 14, in the form of granules 16, is placed on at least one face of the support 12. The granules 16 are then rendered integral with the support 12 either just by compression or by adhesive bonding, a layer of adhesive having been placed on the support beforehand, followed by compression. It is also possible to place the granules 16 of active agent on both sides of the support 12, as shown in Figure 2.

After having formed several similar sheets 10, either by preparing them separately or by producing a continuous web which is subsequently cut into similar portions, the sheets 10 may be superposed so as to form an active composite.

Figure 3 shows an active composite formed by several sheets 10, each provided with active agent on only one of their sides. The sheets 10 are superposed so that the faces provided with active agent, of two adjacent sheets, lie together. Thus, when carrying out a reaction between the active agent and a gas, the gas can flow, in the direction of the arrow 18, between the granules 16 of the active agent. Ducts 20 perpendicular to the sheets, intended to allow passage of the gas in the direction of the arrow 22, may advantageously be formed in the active composite.

Since the sheets of the active composite are placed in pairs so that two faces provided with granules, of two consecutive sheets, are in contact with each other, the porosity of the composite is that of the granules. This results in the creation of preferential channels for the gas to flow through the composite.

The active composite is provided with heat-transfer tubes 24 which are in intimate contact with the supports 12 and intended to receive a heat-transfer fluid capable of exchanging heat with the composite via the graphite of the compressed support. In addition, electrical resistance elements may advantageously be placed in the composite. Alternatively, the heat-transfer

整理番号=P 3 9 9 8 5

ページ (10/16)

tubes 24 may cross several sheets 10, as shown in Figure 4.

Alternatively, instead of providing heat-transfer tubes placed transversely, heat exchangers, in the form of plates, may be placed parallel to the sheets inside the active composite. Preferably, each exchanger lies between two faces of consecutive sheets which are devoid of granules.

Good contact between the active composite and the heat-exchange devices may be achieved:

- by compression moulding of the exchange devices during the production of the active composite;
- when making up the stack of sheets, by placing the exchangers so that they are in contact with the supports and then by compressing the stack consisting both of the sheets and the exchangers; and
- if the exchangers are shell-and-tube exchangers, after making up the stack, by press-fitting the tubes into the stack or by any known means which makes it possible to increase the diameter of a tube after it has been fitted (belling-out, deformation under pressure, etc.).

This good thermal contact may be improved by any means involving the use of a third substance, such as conductive adhesives or pastes.

As the material is in the form of sheets which can be very easily machined using a water jet or any other means, it is possible to use this advantage to produce active composites and arrays of heat- or gas-exchange devices of complex shapes.

The placing of the granules 16 on the surface of a support 10 may be very easily controlled. In particular, it is possible to mask certain regions of the support using any known means (paper mask, self-adhesive, etc.) so as to prevent the granules from coming into contact with the support during the step of pressing the

整理番号 = P 3 9 9 8 5

ページ (11/16)

bed of granules onto the support. In this way, all that is required is to remove the mask in order to reveal, marked on the surface of the support 10, a grid pattern, without any granules 16, corresponding to the geometry of the mask.

The superposable-sheet structure of the active composite makes it possible to envisage a composition or characteristics of the stack which vary depending on the height. In particular, it will be conceivable to produce a stack of plates:

- with granules of zeolite, for example, alternating with sheets based on activated carbon;
- with amounts of granules per plate which may vary from sheet to sheet;
- with thermal conductivities which may vary from sheet to sheet;
- with permeabilities which may vary from sheet to sheet; and
- with a heat flux which may vary from sheet to sheet, for example by varying the number of heat-transfer tubes.

#### EXAMPLE

In order to check the technical performance characteristics of the active composite according to the invention, three materials are produced and these are then tested in the same reactor chamber. The active agent in each of the three composites was zeolite, this being the site of an adsorption reaction with water vapour.

Material M1 is a bed of zeolite granules 2 mm in diameter poured into the reactor.

Material M2, produced according to Patent W091/15292, is a zeolite ( $5 \mu\text{m} < \text{diam.} < 100 \mu\text{m}$ ) and expanded-graphite powder mixture in the following mass proportions: 70 zeolite/30 graphite.

Next, the homogenous mixture was compressed to obtain a cylinder 150 mm in diameter and 100 mm in height, the density of graphite dG of which was  $0.2 \text{ g/cm}^3$ .

整理番号=P 3 9 9 8 5

ページ (12/16)

Material M3 according to the invention is a stack of sheets, each sheet being produced by the following sequence of operations:

- creation of a monolayer of 2 mm-diameter zeolite granules;
- manufacture of a support by compressing expanded graphite, of initial density  $dG_{init} = 0.05 \text{ g/cm}^3$ ;
- spray-coating the support with adhesive;
- pressing the support onto the bed of zeolite granules until the thickness of the sheet is such that  $dG = 0.2 \text{ g/cm}^3$  (idem M2).

A monolayer sheet with a zeolite content of 70% and  $dG = 0.2 \text{ g/cm}^3$  is therefore obtained;

- and finally, using a water jet, discs 150 mm in diameter are cut and stacked in the reactor to a height of 100 mm.

After measuring the characteristics of the 3 materials in the axial direction, or perpendicular to the plane of the plates of active composite (suffix  $\perp$ ), and in the radial direction, or parallel to the plane of the composite plates (suffix  $//$ ), the following results are obtained:

	$\lambda_{,,}$ ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	$\lambda_{\perp}$ ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	$K_{,,}$ ( $\text{m}^2$ )	$K_{\perp}$ ( $\text{m}^2$ )
Material M1	0.1	0.1	$10^{-9}$	$10^{-9}$
Material M2	7	2 to 3	4 to 8 x $10^{-13}$	1 to 7 x $10^{-14}$
Material M3	15	0.1	$10^{-9}$	$10^{-16}$

Material M1 has an adsorption capacity limited by its low thermal conductivity, the heat-up blocking the adsorption reaction.

The performance characteristics, in terms of capacity, of material M2 are improved because of the gain in thermal conductivity by a factor of 70, but its low permeability limits this gain in capacity.

Material M3 according to the invention provides an increase in conductivity by a factor of 150 over M1, whilst still maintaining the same non-limiting permeability. A direct consequence is a gain in capacity by a factor at least equal to 20. Furthermore, the thermal conductivity anisotropy given by the ratio  $\lambda_{//}/\lambda_{\perp}$  (1 for M1, 2.3 to 3.5 for M2, 150 for M3) may be advantageously used for designing more efficient reactors as described in heat-front systems.

The active composite having a laminate structure according to the invention can be produced from many different active agents such as those proposed, for example, in Table I. Active agent is understood to mean, for example, a reactive solid, an absorbent solid or a solid acting as a catalyst.

TABLE I

Nature of the active-agent/gas interaction	Active agents	Gas
(Reversible) solid-gas reactions	Halides Pseudohalides Carbonates Sulphates Nitrates	Water NH <sub>3</sub> and derivatives (amines)
	Oxides	CO <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
	Metals Metal alloys	O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Hydrocarbons
	Metal hydrides	H <sub>2</sub>
(Reversible) solid-gas adsorption	Zeolite Activated carbon Silica gel Phosphoric oxide	Water Methanol and derivatives Ammonia
Heterogeneous catalysis	Ni + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>
Gas separation	Zeolite Activated carbon Silica gel Phosphoric oxide	Examples: Air Hydrocarbons Volatile organic composites

Since a block of active composite is formed from sheets superposed on top of one another, it is possible to prepare various types of blocks depending on their intended application. In the simplest case, a block of active composite is produced from sheets having the same density, each sheet having the same active agent in the

same proportions. The block thus produced has a homogeneous structure.

It is also possible, in order to produce the block of active composite, to use sheets having different densities, for example so as to create a block whose density increases or decreases gradually through its thickness. This type of block can be produced from sheets of different densities, each having the same active agent, either in the same proportions or in proportions which vary depending on the density of the sheets.

In addition, by placing various active agents on the sheets, preferably one active agent per sheet, it is possible to construct active composites having various active agents in certain regions, and in predetermined proportions. This type of composite may advantageously be produced from sheets of different densities.

Thus, according to the invention, varied types of active composite may be produced, in which the density of the sheets, the nature of the active agent and its proportions in the block may be easily selected.

The active composite according to the invention thus exhibits superior performance characteristics given that it has a greater mechanical integrity (small variation in the volume occupied by the reactant) and thus makes it possible to obtain coefficients for heat exchange at the wall which do not limit the method.



#### 4. Brief Description of Drawings

- Figures 1 to 4 are each a diagrammatic view in longitudinal section of an active composite having a laminate structure according to the invention.

FIG 1

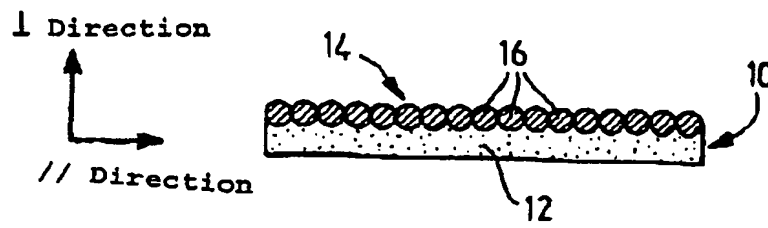


FIG.1

FIG 2

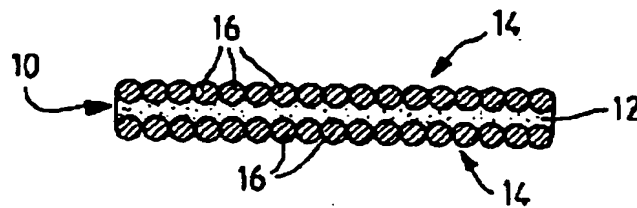


FIG.2

FIG 3

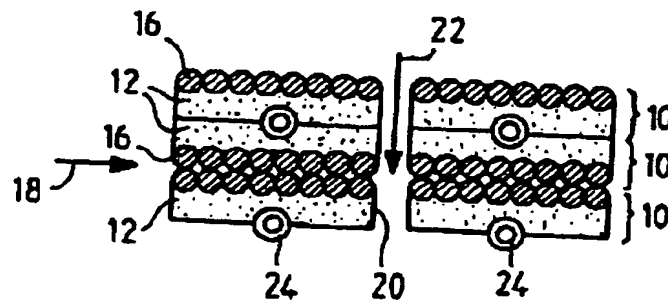


FIG.3

FIG 4

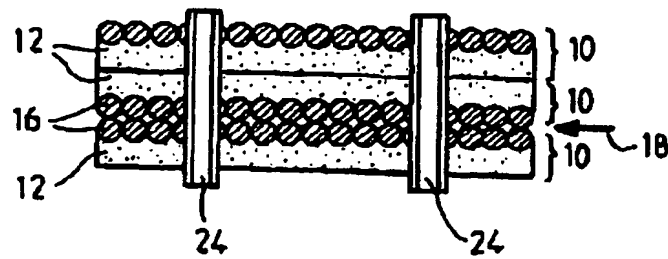


FIG.4

# 1. Abstract

An active composite, consisting of a compressed support and of at least one agent that is active with respect to a gas, the compressed support comprising recompressed expanded graphite having a relative density of between 0.02 and 1.5, is formed from a series of sheets superposed on top of one another. According to the invention, the active agent is dispersed between the sheets in the form of granules.